

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C08J 5/18, B29C 47/88, 47/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/35340 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. December 1995 (28.12.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/00811 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Juni 1995 (19.06.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 21 482.0 20. Juni 1994 (20.06.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEIGEL, Peter [DE/DE]; Seelenbinderstrasse 38, D-14532 Kleinmachnow (DE). FINK, Hans-Peter [DE/DE]; Kiefernweg 7, D-14513 Tel- tow (DE). FRIGGE, Konrad [DE/DE]; Liefelds Grund 12, D-14478 Potsdam (DE). SCHWARZ, Wolfgang [DE/DE]; Am Weinberg 11, D-14532 Kleinmachnow (DE). (74) Anwalt: PFENNING-MEINIG-BUTENSCHÖN- BERGMANN-NÖTH-REITZLE-GRAMBOW-KRAUS; Mozartstrasse 17, D-80336 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen.</i>
(54) Title: BLOWN CELLULOSE FILM (54) Bezeichnung: BLASFOLIEN AUS CELLULOSE (57) Abstract The invention relates to a process for producing oriented cellulose films by spinning cellulose dissolved in amino oxides in a regeneration bath, in which the cellulose solution is extruded downwards into the regeneration bath via a film blower nozzle and an external air-gap, and the use of such films. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung orientierter Cellulosefolien durch Verspinnen von in Aminoxiden gelöster Cellulose in ein Fällungsbad, wobei die Cellulose-Lösung über eine Filmblasdüse und einen äußeren Luftspalt nach unten in das Fällungsbad extrudiert wird, und die Verwendung dieser Folien.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Blasfolien aus Cellulose

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung orientierter Cellulosefolien durch Extrusion einer Celluloselösung in ein Fällbad sowie die mit dem Verfahren hergestellten Folien und deren Verwendung.

10 Weltweit werden gegenwärtig erhebliche Mengen an Produkten aus Regeneratcellulose, wie Fasern, Folien und anderen Formkörpern, vorwiegend nach dem Viskoseverfahren hergestellt. Das Viskoseverfahren ist jedoch wegen der hohen Umweltbelastung und der mit dem Verfahren verbundenen hohen Investitionskosten nachteilig.

15 Ausgehend hiervon, gibt es vielfältige Bemühungen, alternative Verfahren vorzuschlagen. Hinsichtlich der Erzeugung von Cellulosefasern ist ein aussichtsreiches Verfahren das Verspinnen von Lösungen der Cellulose in Aminoxiden. Aus der DE 28 30 605 sowie der

DD 142 000 und der US 3,767,756 ist es bekannt, daß Cellulose in einem N-Methyl-Morpholin-N-Oxid(NMMNO)-Wasser-System löslich ist und durch Spinnen in eine meist wäßrige NMMNO-Lösung zu textilen Fasern verarbeitet werden kann. Weiter ist aus der DD 201 703 die Zusammensetzung von Lösungen und Fällbad bekannt. In der vorstehend erwähnten Druckschrift ist auch offenbart, daß dem Fällbad Zusatzstoffe zugegeben werden können.

Die Herstellung von Celluloseblasfolien aus NMMNO-Lösungen ist jedoch aus dem Stand der Technik bisher nicht bekannt geworden.

Ausgehend hiervon, ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Celluloseblasfolien und die Folien selbst anzugeben, wobei insbesondere die mechanischen Eigenschaften der Folien einstellbar sein soll.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1, hinsichtlich der Folien selbst durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 12 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf. Die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Folien ist im Patentanspruch 15 gekennzeichnet.

Überraschenderweise konnte die Anmelderin erstmalig zeigen, daß es möglich ist, Celluloseblasfolien zu erhalten, wenn in Aminoxid gelöste Cellulose über eine Filmblassdüse und einen äußeren Luftspalt nach unten in ein Fällungsbad extrudiert wird. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß es durch Variation der Verfahrenspara-

meter möglich ist, verschieden orientierte Blasfolien herzustellen. Zum einen können durch Variation von Abzugs- und Aufblasverhältnis die Längs- und Querreckverhältnisse eingestellt werden. Das Abzug- und Aufblasverhältnis kann dabei im Bereich von 1 bis 10 variiert werden. Die damit hergestellten Folien weisen dann entweder eine uniplanar-axiale, biaxiale oder uniplanar-biaxiale Orientierung auf. Besonders überraschend und nicht vorhersehbar ist, daß die Cellulosefolien auch eine uniplanar-biaxiale Orientierung aufweisen können, wobei die (101)-Netzebenen-schar (Meyer/Misch-Nomenklatur) zur Folienoberfläche und die Kettenachsen in unterschiedlichem Maße, vorzugsweise in Folienlaufrichtung und quer dazu, orientiert vorliegen. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich weiter dadurch aus, daß eine zusätzliche Steuerung der mechanischen Eigenschaften auch über die Variation des äußeren Luftspaltes möglich ist. Der äußere Luftspalt kann dabei im Bereich von 1 bis 50 mm variiert werden.

Es hat sich in Versuchen gezeigt, daß bei einem Verzug von maximal 5 und einem Aufblasverhältnis von 1 vorzugsweise schwach orientierte, uniplanar-axiale Strukturen entstehen.

Wenn der Luftspalt auf größer als 5 mm eingestellt wird, werden uniplanar-biaxial orientierte Folien erhalten, deren Orientierungsgrad durch Erhöhung des Abzugs- und Querreckverhältnisses vergrößert werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich demnach besonders dadurch aus, daß die mechanischen Eigenschaften der herstellbaren Blasfolien sowohl durch

Variation von Längs- und Querreckung im Luftspalt und zusätzlich durch Variation der Länge des Luftspaltes verändert werden kann. Dadurch ist eine gezielte Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften der herstellbaren Folien möglich, wobei sowohl isotrope als auch anisotrope Folien, d.h. Folien mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaftsparametern in Quer- und Längsrichtung herstellbar sind.

Das bei der Blasfolienherstellung übliche Aufblasen des Folienschlauches mit Luft, wie es z.B. in der DE 38 15 415 beschrieben ist, ist überraschenderweise auch bei der Herstellung von Blasfolien aus von in Aminoxiden gelöster Cellulose möglich.

Eine andere Ausführungsform der Erfindung schlägt vor, daß das Aufblasen des Folienschlauches nicht mit Luft erfolgt sondern mit der Fällbadflüssigkeit. Erfindungsgemäß ist bei dieser Ausgestaltung des Verfahrens dafür zu sorgen, daß auch innerhalb des Folienschlauches ein innerer Luftspalt zwischen Filmblasdüse und Fällbad vorhanden ist. Dieser innere Luftspalt ist dabei im Bereich von 0,1 bis 50 mm variierbar. Dies ermöglicht eine weitere zusätzliche Einflußnahme auf den Ablauf der Koagulation, indem man unterschiedliche Luftspaltlängen innerhalb und außerhalb des Folienschlauches einstellen kann. Bevorzugt wird der innere Luftspalt auf 0,1 bis 30 mm eingestellt.

Dieses Verfahren verhindert sogleich auch das Verkleben der Folien beim Zusammenlegen, das dann leicht möglich ist, wenn lediglich Luft in den Folienschlauch eingeleitet wird. Die Länge des Luftspaltes und der zur Einstellung des Querreckverhältnisses

notwendige Druck kann durch die eingefüllte Flüssigkeitsmenge und den Druck im Luftspalt reguliert werden. Damit ist die Einstellung von unterschiedlichen biaxial orientierten Strukturen direkt steuerbar.

5

Eine weitere Einflußnahme auf das Koagulationsverhalten kann dadurch hergestellt werden, daß unterschiedliche Fällbäder (unterschiedliche Konzentration des NMMNO, Zusätze wie Isopropanol, Aminopropanol, Harnstoff, Caprolactam u.a.) innerhalb und außerhalb des Folienschlauches verwendet werden.

10

Zusätze zu Fällungsbädern sind auch in der DD 201 703 offenbart. Die Erfindung schließt alle diese Zusätze mit ein. Durch den dadurch verursachten unterschiedlichen Ablauf der Koagulation an der Innen- und Außenseite der Folie ist so auch die Herstellung asymmetrischer Folien möglich.

15

Bevorzugt wird das vorstehend beschriebene erfindungsgemäße Verfahren mit einer nach unten gerichteten Ringdüse als Filmbiasdüse ausgeführt. Die Ringdüse kann daher einen Durchmesser von 10 bis 200 mm aufweisen. Es ist weiter bevorzugt, daß eine in N-Methyl-Morpholin-N-Oxid (NMMNO) gelöste nicht derivatisierte Cellulose verwendet wird.

20

25

Die Erfindung betrifft weiterhin die mit dem Verfahren hergestellten Folien. Die Folien zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sie eine Festigkeit im Bereich von 100 bis 600 Mpa aufweisen. Wie bereits vorstehend ausgeführt, ist ein besonderer Vorzug der erfindungsgemäß hergestellten Folien, daß ihre Orientierung uniplanar-axial, biaxial oder uniplanar biaxial einstellbar ist.

30

35

Letztlich betrifft die Erfindung noch die Verwendung der vorstehend beschriebenen Folien als biologisch abbaubares und kompostierbares Material in einem breiten Einsatzbereich, z.B. als Verpackungsmaterial.

5

Die Erfindung wird nachstehend anhand von drei Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiele:

10

1. Eine Lösung von 9,5% Cellulose in NMMNO-Monohydrat mit 0,1 Masse-%, bezogen auf Cellulose Propylgallat als Stabilisierungsmittel, wurde mit einem Laborextruder durch eine Filmbblasdüse mit einem Durchmesser von 25 mm bei einer Temperatur von 90° C nach unten extrudiert über einen äußeren Luftspalt von 3 mm Breite mit einem Verzug von 1 : 5 und einem Querreckverhältnis von 1 : 1 in ein Fällbad, bestehend aus einer 10%-igen wäßrigen NMMNO-Lösung. Das Innere des entstehenden Folienschlauches ist vollständig mit der gleichen Fällbadflüssigkeit gefüllt. Der Folienschlauch wird noch im Fällbad zusammengelegt, über eine Umlenkrolle nach oben aus dem Fällbad herausgeführt, gewaschen und getrocknet. Die entstehende Folie besitzt die folgenden Parameter:

15

20

25

30

Foliendicke:	65 µm
Festigkeit, längs:	198 Mpa
quer:	96 Mpa

	Reißdehnung, längs:	14 %
	quer:	34 %
	E-Modul, längs:	7200 Mpa
5	quer:	1360 Mpa

Röntgenographisch ermittelte Parameter der Orientierung: siehe Tabelle 1

- 10 2. Wie Beispiel 1 mit einem äußeren Luftspalt von 5 mm Breite und einem Luftspalt im Inneren des Folienschlauches von 8 mm Breite.
Die entstehende Folie besitzt die folgenden Parameter:

15	Foliendicke:	58 μm
	Festigkeit, längs:	258 Mpa
	quer:	110 Mpa
	Reißdehnung, längs:	12 %
	quer:	28 %
20	E-Modul, längs:	7800 Mpa
	quer:	1780 Mpa

Röntgenographisch ermittelte Parameter der Orientierung: siehe Tabelle 1

25

3. Wie Beispiel 1 mit einem Verzug in Längsrichtung von 1 : 5 und einem Aufblasverhältnis von 1 : 2,5. Die entstehende Folie besitzt die folgenden Parameter:

30

	Foliendicke:	25 μm
	Festigkeit, längs:	330 Mpa
	quer:	190 Mpa
	Reißdehnung, längs:	10 %
35	quer:	18 %

E-Modul, längs:

12360 Mpa

quer:

3080 Mpa

Röntgenographisch ermittelte Parameter der
Orientierung: siehe Tabelle 1

Tabelle 1

Bestimmung der Orientierung aus Röntgenweitwinkel-
Filmaufnahmen in senkrechter Transmission

Beispiel	Orien- tierungs- typ	Reflexe / Aufnahmegeometrie			
		(101)/b	(101)/c	(10 $\bar{1}$)/a	(10 $\bar{1}$)/b
1.	uniplanar- axial	g	g	g	sg
2.	uniplanar- biaxial	h	g	m	g
3.	ausgeprägt uniplanar- biaxial	sh	m	h	m

Aufnahmegeometrie:

- a. senkrecht zur Folienoberfläche
- b. parallel zur Folienoberfläche, senkrecht zur
Laufrichtung
- c. parallel zur Folienoberfläche, parallel zur
Laufrichtung

Bewertung der azimuthalen Reflexschärfe als relatives
Maß der Orientierung:

- sg - sehr gering, nahezu ringförmiger Reflex
g - gering
m - mittel
h - hoch
sh - sehr hoch

ERSATZBLATT

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung orientierter Cellulosefolien durch Verspinnen von in Aminoxiden gelöster Cellulose in ein Fällungsbad, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose-Lösung über eine Filmblasdüse und einen äußeren Luftspalt nach unten in das Fällungsbad extrudiert wird.
- 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Variation des Verzugs im Bereich von 1 bis 10 und des Aufblasverhältnisses im Bereich von 1 bis 10 eine uniplanar-axiale, biaxiale oder uniplanar-biaxiale Orientierung der Folie einstellbar ist.
- 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß durch Variation der Länge des äußeren Luftspaltes im Bereich von 1 bis 50 mm eine uniplanar-axiale, biaxiale oder uniplanar-biaxiale Orientierung der Folie einstellbar ist.
- 20
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufblasen des Folienschlauches mit einem Treibgas, insbesondere mit Luft, erfolgt.
- 25
- 30

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß das Aufblasen des
Folienschlauches mit einer in das Innere des
Folienschlauches eingeführten Flüssigkeit erfolgt,
daß zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit und der
Filmblasdüse ein innerer Luftspalt vorgesehen ist,
und daß das Aufblasen der Schlauchfolie durch den Druck
der in dem Luftspalt eingeschlossenen Luft erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, daß durch Variation der
Länge des inneren Luftspaltes im Bereich von 0,1 bis
50 mm in der Schlauchfolie der Ablauf der Koagulation
einstellbar ist.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Filmblasdüse eine
nach unten gerichtete Ringdüse ist.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß eine in N-Methyl-Morpholin-
N-Oxid (NMMNO) gelöste nicht derivatisierte Cellulose
verwendet wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß als Fällungsbad Wasser,
eine wäßrige Lösung von NMMNO oder eine andere,
die Cellulose aus der Lösung ausfällende Flüssigkeit
verwendet wird.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, daß durch Zugabe von organischen oder anorganischen Stoffen eine Änderung der Zusammensetzung der Fällbadflüssigkeit innerhalb und/oder außerhalb der Schlauchfolie herbeigeführt wird, so daß die Struktur der Folie beeinflußbar ist.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, daß durch unterschiedliche Zusammensetzung der Fällbäder, die sich innerhalb und außerhalb der Schlauchfolie befinden, eine Asymmetrie der Folie herstellbar ist.
12. Orientierte Cellulosefolie,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellt ist.
13. Orientierte Cellulosefolie nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet, daß die Orientierung uniplanar-axial, biaxial oder uniplanar-biaxial ist.
14. Orientierte Cellulosefolie nach Anspruch 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet, daß die Festigkeit der Folie im Bereich von 100 bis 600 Mpa liegt.

- 5 15. Verwendung der orientierten Cellulosefolie nach
 mindestens einem der Ansprüche 12 bis 14,
 dadurch gekennzeichnet, daß sie als biologisch
 abbaubares und kompostierbares Material mit wei-
 tem Einsatzbereich, z.B. als Verpackungsmateri-
 al, eingesetzt wird.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08J5/18 B29C47/88 B29C47/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08J D01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO-A-95 07811 (CHEMIEFASER LENZING AG) 23.März 1995 siehe Seite 3, Zeile 19 - Zeile 22; Ansprüche; Abbildungen ---	1,4,5,7, 8,10
X	EP-A-0 494 851 (CHEMIEFASER LENZING AG) 15.Juli 1992 siehe Beispiel 5 ---	12-14
A	---	1,3,8,9
X	EP-A-0 574 870 (THUERINGISCHES INST FUER TEXTI) 22.Dezember 1993 siehe Seite 7, Zeile 46 - Seite 8, Zeile 23 ---	15
A	---	1,3,8,9, 12
A	WO-A-93 19230 (CHEMIEFASER LENZING AG) 30.September 1993 siehe Ansprüche 1-6; Abbildungen ---	1,8
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15.September 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27.09.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pamies Olle, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US-A-4. 416 698 (MCCORSLEY III CLARENCE C) 22.November 1983 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 3, Zeile 27 - Zeile 56 ---	1,2,12, 15
A	WO,A,93 13670 (VISKASE CORPORATION) 22.Juli 1993 siehe Ansprüche -----	1,3,8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 95/00811

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US-A-4. 416 698 (MCCORSLEY III CLARENCE C) 22 November 1983 see abstract see column 3, line 27 - line 56 ---	1,2,12, 15
A	WO,A,93 13670 (VISKASE CORPORATION) 22 July 1993 see claims -----	1,3,8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 95/00811

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9507811	23-03-95	AU-B- 7222194	03-04-95
		CA-A- 2149218	23-03-95
		EP-A- 0668818	30-08-95
		FI-A- 952331	12-05-95
		GB-A- 2286796	30-08-95
		NO-A- 951902	12-05-95
EP-A-0494851	15-07-92	AT-B- 395862	25-03-93
		AU-B- 648618	28-04-94
		BG-A- 60110	15-10-93
		CA-A- 2059042	10-07-92
		JP-A- 4308219	30-10-92
		PT-A- 99990	28-02-94
		SI-A- 9111976	31-12-94
		TR-A- 25874	01-09-93
EP-A-0574870	22-12-93	DE-A- 4219658	23-12-93
		DE-C- 4308524	22-09-94
		US-A- 5417909	23-05-95
WO-A-9319230	30-09-93	AT-A- 53792	15-02-95
		AU-B- 3621193	21-10-93
		BG-A- 98171	15-08-94
		CA-A- 2102809	18-09-93
		CN-A- 1078510	17-11-93
		CZ-A- 9302364	13-04-94
		EP-A- 0584318	02-03-94
		EP-A- 0671492	13-09-95
		HU-A- 65897	28-07-94
		JP-T- 6507936	08-09-94
		PL-A- 301001	05-04-94
		ZA-A- 9301866	11-11-93
US-A-4416698	22-11-83	US-A- 4246221	20-01-81
		US-A- 4144080	13-03-79
		AT-B- 387792	10-03-89
		AU-A- 4593779	04-09-80
		BE-A- 875323	04-10-79
		CA-A- 1141913	01-03-83
		DE-A- 2913589	11-09-80

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 95/00811

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9507811	23-03-95	AU-B- 7222194	03-04-95
		CA-A- 2149218	23-03-95
		EP-A- 0668818	30-08-95
		FI-A- 952331	12-05-95
		GB-A- 2286796	30-08-95
		NO-A- 951902	12-05-95
EP-A-0494851	15-07-92	AT-B- 395862	25-03-93
		AU-B- 648618	28-04-94
		BG-A- 60110	15-10-93
		CA-A- 2059042	10-07-92
		JP-A- 4308219	30-10-92
		PT-A- 99990	28-02-94
		SI-A- 9111976	31-12-94
		TR-A- 25874	01-09-93
EP-A-0574870	22-12-93	DE-A- 4219658	23-12-93
		DE-C- 4308524	22-09-94
		US-A- 5417909	23-05-95
WO-A-9319230	30-09-93	AT-A- 53792	15-02-95
		AU-B- 3621193	21-10-93
		BG-A- 98171	15-08-94
		CA-A- 2102809	18-09-93
		CN-A- 1078510	17-11-93
		CZ-A- 9302364	13-04-94
		EP-A- 0584318	02-03-94
		EP-A- 0671492	13-09-95
		HU-A- 65897	28-07-94
		JP-T- 6507936	08-09-94
		PL-A- 301001	05-04-94
		ZA-A- 9301866	11-11-93
US-A-4416698	22-11-83	US-A- 4246221	20-01-81
		US-A- 4144080	13-03-79
		AT-B- 387792	10-03-89
		AU-A- 4593779	04-09-80
		BE-A- 875323	04-10-79
		CA-A- 1141913	01-03-83
		DE-A- 2913589	11-09-80

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 95/00811

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4416698		FR-A, B 2450293	26-09-80
		GB-A, B 2043525	08-10-80
		JP-C- 1308043	13-03-86
		JP-A- 55118928	12-09-80
		JP-B- 60028848	06-07-85
		NL-A- 7902782	04-09-80
		SE-B- 444191	24-03-86
		SE-A- 7902733	03-09-80
		AT-B- 364900	25-11-81
		AU-A- 3814778	24-01-80
		BE-A- 868737	03-11-78
		CA-A- 1116808	26-01-82
		DE-A- 2830685	15-02-79
		FR-A, B 2398774	23-02-79
		GB-A, B 2001320	31-01-79
		JP-C- 1048126	28-05-81
		JP-A- 54024963	24-02-79
		JP-B- 55041693	25-10-80
		LU-A- 79932	07-12-78
		NL-A- 7807421	30-01-79
		SE-B- 445926	28-07-86
		SE-A- 7808039	27-01-79
		AT-B- 365663	10-02-82
		AU-A- 4066878	17-04-80
		BE-A- 871428	20-04-79
		CA-A- 1135918	23-11-82
		DE-A- 2844163	03-05-79
		FR-A- 2407280	25-05-79
		GB-A, B 2007147	16-05-79
		JP-C- 1159007	25-07-83
		JP-A- 54073919	13-06-79
		JP-B- 57049656	23-10-82
		NL-A- 7810788	02-05-79
		SE-B- 451856	02-11-87
		SE-A- 7811241	01-05-79
WO-A-9313670	22-07-93	US-A- 5277857	11-01-94
		AU-B- 654080	20-10-94
		AU-B- 3321993	03-08-93
		BR-A- 9205562	26-04-94

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. .nal Application No

PCT/DE 95/00811

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4416698		FR-A, B 2450293	26-09-80
		GB-A, B 2043525	08-10-80
		JP-C- 1308043	13-03-86
		JP-A- 55118928	12-09-80
		JP-B- 60028848	06-07-85
		NL-A- 7902782	04-09-80
		SE-B- 444191	24-03-86
		SE-A- 7902733	03-09-80
		AT-B- 364900	25-11-81
		AU-A- 3814778	24-01-80
		BE-A- 868737	03-11-78
		CA-A- 1116808	26-01-82
		DE-A- 2830685	15-02-79
		FR-A, B 2398774	23-02-79
		GB-A, B 2001320	31-01-79
		JP-C- 1048126	28-05-81
		JP-A- 54024963	24-02-79
		JP-B- 55041693	25-10-80
		LU-A- 79932	07-12-78
		NL-A- 7807421	30-01-79
		SE-B- 445926	28-07-86
		SE-A- 7808039	27-01-79
		AT-B- 365663	10-02-82
		AU-A- 4066878	17-04-80
		BE-A- 871428	20-04-79
		CA-A- 1135918	23-11-82
		DE-A- 2844163	03-05-79
		FR-A- 2407280	25-05-79
		GB-A, B 2007147	16-05-79
		JP-C- 1159007	25-07-83
		JP-A- 54073919	13-06-79
		JP-B- 57049656	23-10-82
		NL-A- 7810788	02-05-79
		SE-B- 451856	02-11-87
		SE-A- 7811241	01-05-79
<hr/>			
WO-A-9313670	22-07-93	US-A- 5277857	11-01-94
		AU-B- 654080	20-10-94
		AU-B- 3321993	03-08-93
		BR-A- 9205562	26-04-94

Information on patent family members

PCT/DE 95/00811

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nales Aktenzeichen

PCT/DE 95/00811

**Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument**

**Datum der
Veröffentlichung**

**Mitglied(er) der
Patentfamilie**

Datum der Veröffentlichung

WO-A-9313670

EP-A-	0577790
JP-T-	6508038

12-01-94
14-09-94



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 95/00811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08J5/18 B29C47/88 B29C47/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08J D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO-A-95 07811 (CHEMIEFASER LENZING AG) 23 March 1995 see page 3, line 19 - line 22; claims; figures ---	1,4,5,7, 8,10
X	EP-A-0 494 851 (CHEMIEFASER LENZING AG) 15 July 1992 see example 5 ---	12-14
A	---	1,3,8,9
X	EP-A-0 574 870 (THUERINGISCHES INST FUER TEXTI) 22 December 1993 see page 7, line 46 - page 8, line 23 ---	15
A	---	1,3,8,9, 12
A	WO-A-93 19230 (CHEMIEFASER LENZING AG) 30 September 1993 see claims 1-6; figures ---	1,8
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 1995

Date of mailing of the international search report

27.09.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pamies Olle, S

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 1 November 1995 (01.11.95) eingegangen,
ursprünglicher Anspruch 1 geändert;
alle weiteren Ansprüche unverändert (1 Seite)]

Ersatzblatt**Neuer Patentanspruch 1**

5

Blasverfahren zur Herstellung orientierter Cellulosefolien durch Verspinnen von in Aminoxiden gelöster Cellulose in ein Fällungsbad,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Cellulose-Lösung über eine Filmblasdüse und einen äußeren Luftspalt nach unten in das Fällungsbad extrudiert wird.

10